

## ХИМИЯ 1,3-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ. V<sup>1</sup>

### Исследование превращений диоксана-1,3, 2-метилдиоксана-1,3 и 2,2-диметилдиоксана-1,3 на катализаторе Pt/T с применением микрореакторной техники

Й. АПЙОК, М. БАРТОК, Р. А. КАРАХАНОВ<sup>2</sup> и К. КОВАЧ

Кафедра органической химии Университета им. Аттилы Йожефа  
г. Сегед

(Поступило в редакцию 2-го мая, 1968 г.)

Было исследовано каталитическое превращение некоторых диоксанов-1,3 на катализаторе Pt/T в присутствии водорода при 180—350 °С с использованием микрореакторной техники. Были исследованы скорость превращений и главные направления реакций. По легкости распада, диоксаны-1,3 могут быть расположены в следующий ряд: 2,2-диметил- > 2-метил- > диоксан-1,3. Главными направлениями превращения, зависящими от структуры диоксанов являются: изомеризация в  $\beta$ -алкоксипропионовый альдегид в случае 2,2-диметилдиоксана-1,3 и в форматы у других 1,3-диоксанов и разные расщепления диоксанов. Из 2,2-диметилдиоксана-1,3 образуется  $\beta$ -изопропоксипропионовый альдегид с выходом 50%. При высоких температурах первичные процессы сопровождаются вторичными реакциями.

Простой нефтехимический синтез 1,3-диоксанов (реакция Принса) обратил внимание на систематическое изучение химии этих соединений. В области каталитических превращений 1,3-диоксанов, только на кислых крекирующих катализаторах были значительные исследования. Цель этих превращений была, получить 1,3-диены. В промышленности таким путем синтезируется изопрен.

В литературе отсутствуют данные систематического изучения контактно-каталитических превращений 1,3-диоксанов на металлических катализаторах.

В этом сообщении мы хотим заниматься результатами, полученными при изучении каталитических превращений диоксана-1,3 и его 2-метил- и 2,2-диметил производных на катализаторе Pt/T: (Т: носитель термолит).

Исследования проводились с импульсным методом микрореакторной техники. Микрореактор, изготовленный из стекла непосредственно был вмонтирован в газхроматограф типа Willy Giede GCHF 18/2. Превращения диоксанов проводились в присутствии газа-носителя водорода при 180—350 °С.<sup>3</sup>

В экспериментальной работе были исследованы скорость разложений исходных диоксанов и главные направления превращений. Вторичные процессы

<sup>1</sup> Сообщение IV : Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).

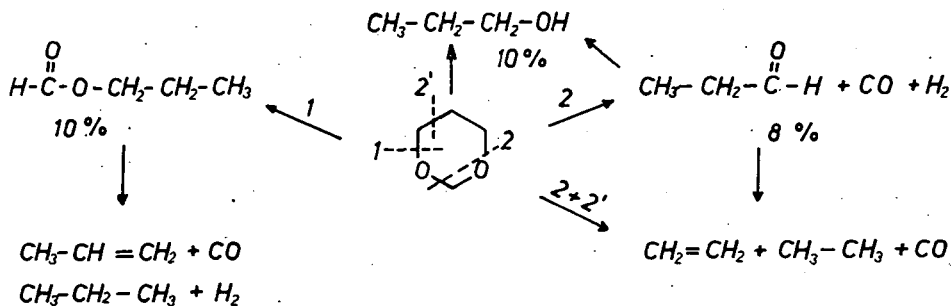
<sup>2</sup> Институт органической химии АН СССР им. Н. Д. Зелинского, Москва.

<sup>3</sup> Синтез исходных соединений см. в сообщении III [1], а получение и свойства катализатора Pt/T в [2].

не были изучены. Из экспериментальных данных изображенных на рис. 1. видно, что по легкости разложения диоксаны могут быть расположены в следующий ряд: 2,2-диметилдиоксан-1,3 > 2-метилдиоксан-1,3 > диоксан-1,3.

Данные хроматографического анализа позволили определить направления превращения диоксанов-1,3. На рис. 2-4. приведены типичные хроматограммы катализаторов изученных соединений.<sup>4</sup>

На основе экспериментальных данных, каталитические превращения изученных диоксанов можно представить следующими схемами:



Сравнивая данные рис. 5. (пропорция газообразных и жидких продуктов) с схемой, можно сделать вывод, что процессы параллельно происходят и сравнительно при низких температурах. Повидимому главным направлением

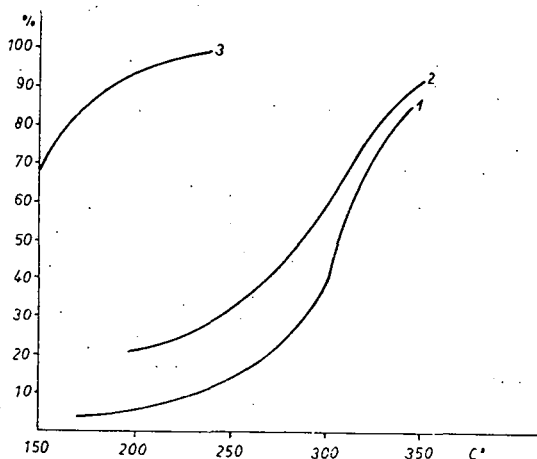


Рис. 1. Зависимость превращения диоксанов-1,3 на Pt/T от температуры  
1 диоксан-1,3, 2 2-метилдиоксан-1,3, 3 2,2-диметилдиоксан-1,3

<sup>4</sup> Экспериментальные условия: Рис. 2—3: катализатор Pt/T 1 мл; неподвижная фаза колонки длиной 1 м:  $\beta$ ,  $\beta'$ -оксидипропионитриловый эфир; температура термостата 70 °C; скорость газа-носителя водорода 60 мл/мин.; ток моста детектора 160 мА; предельное отклонение компензографа 2 мВ; количество пробы 0,005 мл; Рис. 4: длина колонки 2 м; неподвижная фаза полипропиленгликоль-адипат; температура термостата 142 °C; предельное отклонение компензографа 8 мВ.

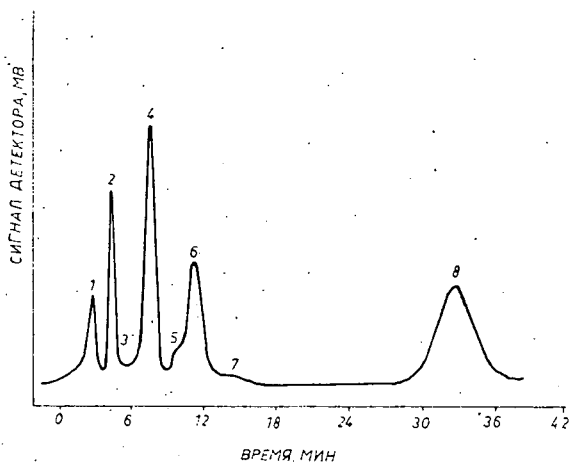


Рис. 2. Хроматограмма катализата, полученного из диоксана-1,3, на Pt/T в токе водорода при 320 °C

1 уксусный альдегид, 2 пропионовый альдегид, 3 метиловый и этиловый спирт, 4 пропилформиат, 5 не идентифицированный пик, 6 пропиловый спирт, 8 диоксан-1,3

превращения диоксана-1,3 является полное расщепление в формальдегид и в этилен. Само собой разумеется, что повышением температуры, скорость расщепления сильнее увеличивается изомеризации. Количество жидких продуктов катализата изменяется по максимальной функции, в результате вто-

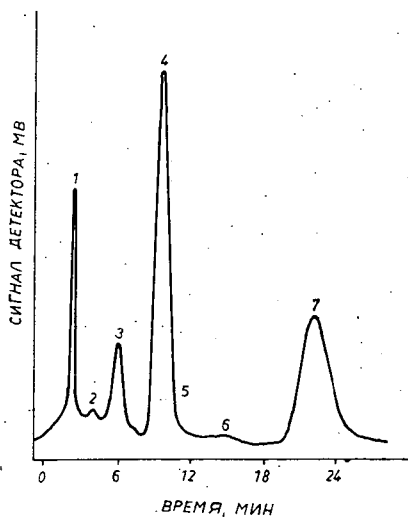


Рис. 3. Хроматограмма катализата, полученного из 2-метилдиоксана-1,3 на Pt/T в токе водорода при 315 °C

1 уксусный альдегид, 2 пропионовый альдегид, 3 этиловый спирт, 4 пропилацетат, 5 пропиловый спирт, 7 2-метилдиоксан-1,3

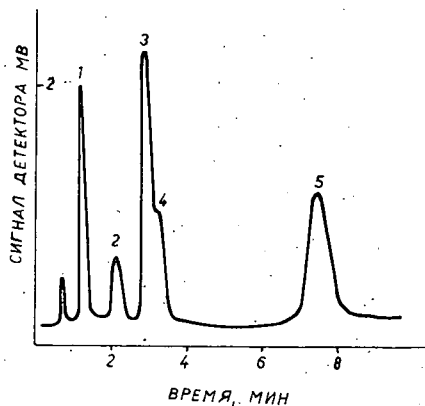
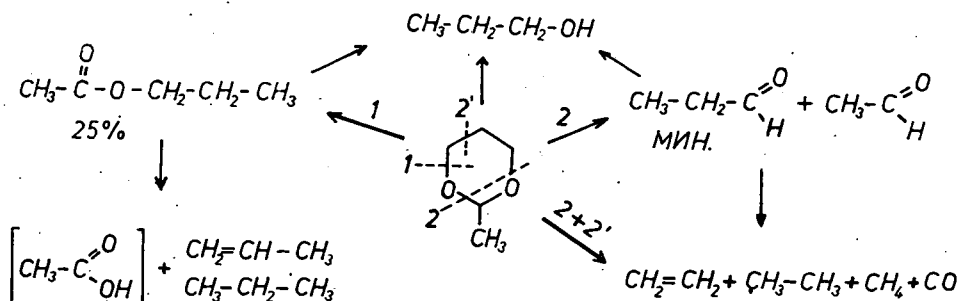


Рис. 4. Хроматограмма катализата, полученного из 2,2-диметилдиоксана-1,3 на Pt/T в токе водорода при 225 °C

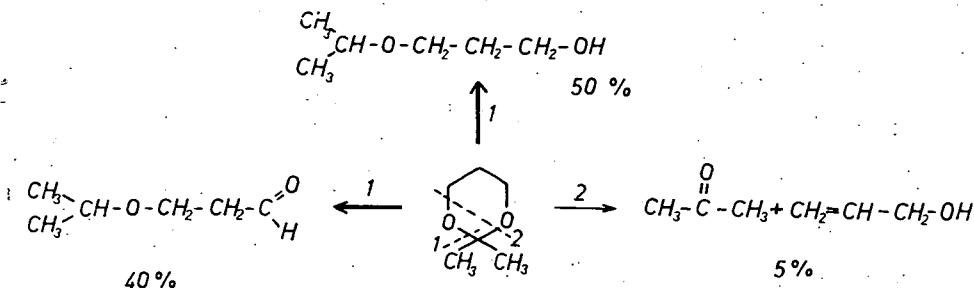
1 ацетон, 2 аллиловый спирт, 3  $\beta$ -изопропоксипропионовый альдегид, 4 2,2-диметилдиоксан-1,3, 5 3-изопроксипропанол

ричных процессов, происходящих при высоких температурах (декарбонилирование, гидрогенолиз, дегидрогенизация, крекирование).

Главные направления превращения 2-метилдиоксана-1,3 на Pt/T:



Главные направления превращения 2,2-диметилдиоксана-1,3 на Pt/T:



Как видно в случае 2,2-диметилдиоксана-1,3 главными процессами являются гидрогенолиз в 3-изопропокси-пропиловый спирт и изомеризация в  $\beta$ -изопропоксипропионовый альдегид. Повидимому разница в направлении изомеризации зависит от структуры и от адсорбционных свойств диоксанов, а не от стабильности образующихся соединений.

Таким образом в связи с превращениями диоксанов-1,3 на катализаторе Pt/T можно сделать следующие выводы:

1. По изомеризационному свойству диоксаны-1,3 могут быть расположены в следующий ряд: формаль < алкилацеталь < кеталь.

2. Расщепление диоксанов-1,3 с образованием пропионового альдегида и аллилового спирта изменяется наоборот. Эта реакция в более значительной мере происходит только в случае диоксана-1,3.

3. Полное расщепление молекул диоксанов-1,3 в таком же ряду изменяется. В случае диоксана-1,3 и 2-метилдиоксана-1,3 это разложение является главным направлением.

4. В результате изомеризации из диоксана и 2-метилдиоксана-1,3 образуются сложные эфиры, а из 2,2-диметилдиоксана-1,3  $\beta$ -изопропокси-пропионовый альдегид. Эти изомеризационные превращения являются новыми примерами 1,3-перегруппировок.

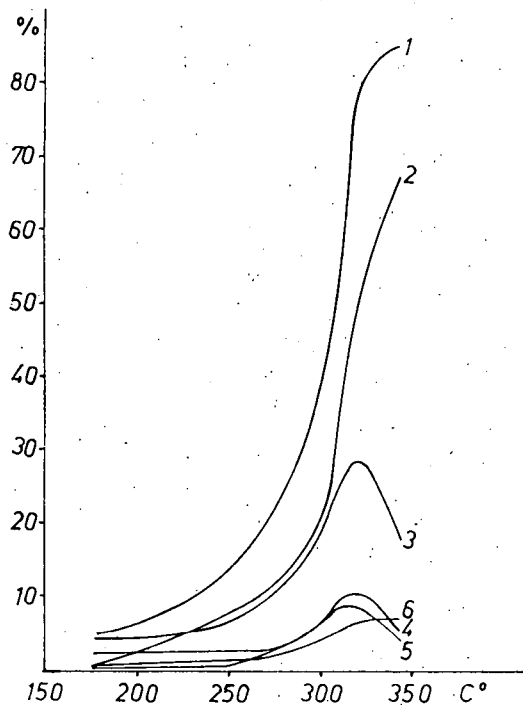


Рис. 5. Изменение состояния катализатора в зависимости температуры при превращении диоксана-1,3 1 превращенный диоксан в %, 2 превращение диоксана в газообразные продукты, 3 превращение диоксана в жидкие продукты, 4 пропилформат, 5 пропиловый спирт, 6 пропионовый альдегид

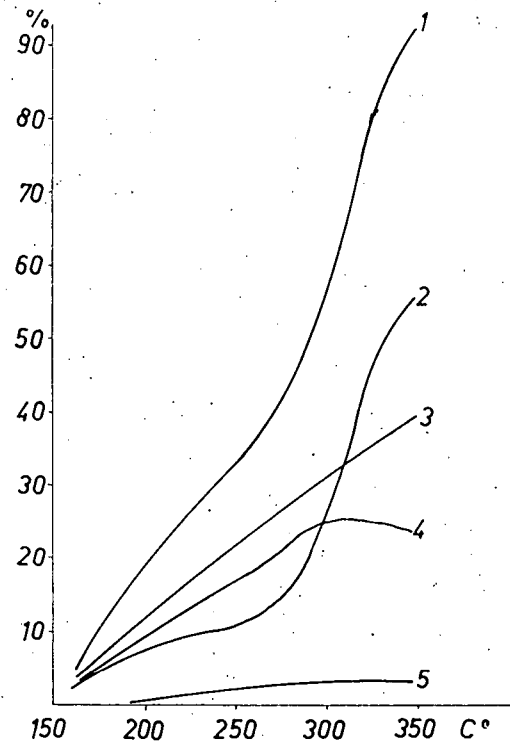


Рис. 6. Изменение состояния катализатора 2-метилдиоксана-1,3 в зависимости температуры 1 превращенный 2-метилдиоксан в %, 2 превращение в газообразные продукты, 3 превращение в жидкие продукты, 4 пропилацетат, 5 уксусный альдегид

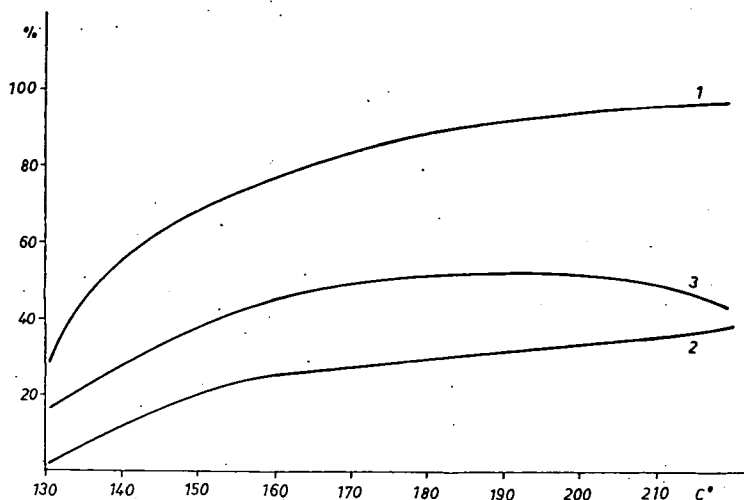


Рис. 7. Изменение состояния катализата 2,2-диметилдиоксана в зависимости температуры 1 превращенный 2,2-диметилдиоксан в %, 2  $\beta$ -изопропоксипропионовый альдегид, 3 3-изо пропокси-пропиловый спирт

5. В данных экспериментальных условиях (в присутствии водорода) происходит и гидрогенолиз диоксанового кольца. Гидрогенолиз в более значительной мере происходит только в случае 2,2-диметилдиоксана-1,3. В результате этой реакции образуется 3-изопропокси-пропиловый спирт.

#### Литература

- [1] Апојк, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).  
 [2] Bartók, M., Sz. Fényi: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 157 (1966).

#### CHEMISTRY OF 1,3-BIFUNCTIONAL SYSTEMS. V

*Study of transformation of 1,3-dioxane and its 2-methyl and 2,2-dimethyl derivative on Pt catalyst by microreactor technics*

J. Apjok, M. Bartók, R. A. Karakhanov, K. Kovács

Transformation of 1,3-dioxane and its 2-methyl and 2,2-dimethyl derivative on Pt catalyst, in the presence of hydrogen at 180—350° has been studied by microreactor technique. The rate of decomposition of these compounds and the direction of their transformation has also been investigated. The rate increased with the increasing number of substituents. The main trends of transformation depending on the structure of the starting dioxane are isomerization into esters or  $\beta$ -alkoxypropionaldehyde and various decompositions of the dioxane ring. In case of 2,2-dimethyl dioxane-1,3 the isomerization may be as high as 50%. At higher temperature primary processes are followed by different secondary transformations.